

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

## IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.

## LAMINATED HARD MATERIAL AND PRODUCTION THEREOF

Patent Number: JP2138459  
Publication date: 1990-05-28  
Inventor(s): HAYASHI TOKIAKI; others: 01  
Applicant(s):: RAIMUZU:KK  
Requested Patent:  JP2138459  
Application Number: JP19880289735 19881116  
Priority Number(s):  
IPC Classification: C23C14/06 ; C01B21/06  
EC Classification:  
Equivalents: JP1878193C, JP5088310B

### Abstract

PURPOSE: To simply produce a laminated hard material with a well adhered multiple coating film having superior oxidation and machining resistances by coating a base material with a multiple coating film having (Ti, Al) N type structure contg. Al whose content has been stepwise or continuously increased from the base material side.

CONSTITUTION: Ti and Al are vapor-deposited on a base material and simultaneously the base material is irradiated with nitrogen ions from an ion source. By this ion mixing method, a multiple coating film having (Ti, Al) N type structure contg. Al whose content has been stepwise or continuously increased from the base material side is formed on the base material. The cracking and peeling of the coating film due to an extreme difference in compsn. at the interface between the base material and the coating film is prevented and a laminated hard material suitable for wear resistant parts, a cutting tool, etc., is simply obtd.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

## ⑫ 公開特許公報 (A) 平2-138459

⑤Int.Cl.  
C 23 C 14/06  
C 01 B 21/06識別記号 庁内整理番号  
A 8722-4K  
7508-4G

④公開 平成2年(1990)5月28日

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全4頁)

## ⑥発明の名称 複合硬質材料及びその製造方法

⑦特願 昭63-289735

⑧出願 昭63(1988)11月16日

⑨発明者 林 常昭 東京都港区西新橋1-7-2 虎ノ門高木ビル2階 株式会社ライムズ内

⑩発明者 飛田 修司 東京都港区西新橋1-7-2 虎ノ門高木ビル2階 株式会社ライムズ内

⑪出願人 株式会社ライムズ 東京都港区西新橋1-7-2 虎ノ門高木ビル2階

⑫代理人 弁理士 鈴江 武彦 外2名

## 明細書

## [従来の技術及び課題]

## 1. 発明の名称

複合硬質材料及びその製造方法

## 2. 特許請求の範囲

(1). 基材上に、該基材側からAl量を段階的もしくは連続的に増加させた(Ti, Al)N系の組成構造を有する複合被膜を被覆したことを特徴とする複合硬質材料。

(2). 基材上にTi及びAlを蒸着すると同時にイオン源より窒素イオンを照射するイオンミキシング法により該基材側からAl量を段階的もしくは連続的に増加させた(Ti, Al)N系の組成構造を有する複合被膜を形成することを特徴とする複合硬質材料の製造方法。

## 3. 発明の詳細な説明

## [産業上の利用分野]

本発明は、複合硬質材料及びその製造方法に関するもので、特に耐酸化性の優れた複合硬質材料及びその製造方法に係わる。

耐熱性が高く、硬質であるTiNは、従来より種々の基材上に被覆してその特長である耐熱性、耐摩耗性を基材に付与することが行われ、かつ各方面で実用化されている。特に、高速度鋼、超硬合金にTiN膜を被覆した複合硬質材料は耐摩耗部品、切削工具等で長年に亘って実績を上げている。しかしながら、工業的利用の面から更に苛酷な使用条件に耐える複合硬質材料が要望されている。

上述した要望から、最近、Ti(C-N)、(Ti, Hf)N、(Ti, Zr)N等の3元系の複合材料が検討され、夫々の元素の特長を生かした特性を有する材料の開発が行われている。

一方、(Ti, Al)N系の複合材料はAl成分を含むため、高温での酸化条件下で保護膜であるAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を生成することにより耐酸化性の向上が確認されており、該複合材料を基材被覆した複合硬質材料は、従来の複合硬質材料(例えば基材上にTiNを被覆したもの)に比べてクレータ

及びフランク摩耗量が少ないため、有望な切削工具用材料と考えられている。

しかしながら、(Ti, Al)Nの特定の組成、例えば(50at% Ti - 50at% Al)Nの組成の複合被膜を所望の基材上に直接被覆すると、基材と複合被膜との化学組成、結晶構造の相違からそれらの界面での構成ギャップにより密着性が不十分となったり、熱膨張係数のギャップにより熱応力下で界面から複合被膜が剥離する等の問題があつた。

本発明は、上記従来の課題を解決するためになされたもので、耐酸化性の優れた(Ti, Al)N組成を有する複合被膜を基材上にそれら界面でのクラックや剥離発生等を招くことなく良好に密着させた複合硬質材料、並びにかかる複合硬質材料を簡単な工程により製造し得る方法を提供しようとするものである。

#### 【課題を解決するための手段】

本発明は、基材上に、該基材側からAl量を段階的もしくは連続的に増加させた(Ti, Al)

オンビームを照射する時間を調節することにより蒸着組成を制御することが可能となる。また、電子ビームを用いる真空蒸着法の場合はダブルハース方式で電子ビームによりTiとAlを蒸着するがTiとAlとを連続的に蒸着することも可能であり、適当な時間間隔をおいて蒸着することも可能であり、組成制御も可能である。

前記イオン源より照射する窒素イオンは、蒸着と独立して操作することが可能である。このため、蒸着量と窒素イオンの相対的な組成比率は自由に調節でき、目的とする所定比率の(Ti, Al)Nの被膜を形成することが可能であり、組成を段階的もしくは連続的に制御することが可能である。

#### 【作用】

本発明によれば、基材上に、該基材側からAl量を段階的もしくは連続的に増加させた(Ti, Al)N系の組成構造を有する複合被膜を被覆することによって、基材と接する複合被膜の界面での極端な組成の落差に起因する複合被膜のクラックや剥離等の発生を防止できると共に基材に対する

N系の組成構造を有する複合被膜を被覆したこととを特徴とする複合硬質材料である。

上記基材としては、例えば高速度鋼、超硬合金、サーメット等からなるものを挙げることができる。

また、本発明方法は基材上にTi及びAlを蒸着すると同時にイオン源より窒素イオンを照射するイオンミキシング法により該基材側からAl量を段階的もしくは連続的に増加させた(Ti, Al)N系の組成構造を有する複合被膜を形成することを特徴とする複合硬質材料の製造方法である。

上記Ti、Alの蒸着手段としては、ターゲットを利用したイオンビームスパッタ法と、電子ビームによる真空蒸着を挙げることができる。前者の方法では、所定の化学組成を有するTi-Al合金ターゲットを利用してよく、或いはTi及びAl単体の金属ターゲットに順次スパッタイオンビームを照射して合金膜を基材表面に蒸着してもよい。この場合、スパッタイオンビームの加速電圧、ビーム電流を調節したり、ターゲットにイ

る密着性を向上できる。また、複合被膜中のAl量を基材側から段階的もしくは連続的に増加させることによって、最上層側の被膜部分中のAlのTiリッチ層への拡散を抑制できるため、目的とした耐酸化性及び切削性能を有する複合被膜を基材上に被覆した複合硬質材料を得ることができる。

更に、本発明によれば組成制御、組成の段階的もしくは連続的な制御が容易なイオンミキシング法を採用しているため、既述したような耐酸化性及び切削性能を有する複合被膜を基材上に対してクラック等を発生せずに良好に密着、被覆した複合硬質材料を簡単に製造することができる。

#### 【実施例】

以下、本発明の実施例を詳細に説明する。

##### 実施例1

まず、基材としての30×30×2mmの寸法の高速度鋼板を用意し、この板をイオン照射と蒸着機能を備えた真空チャンバ内のホルダに保持した。ついで、このチャンバ内を $5 \times 10^{-6}$  torrに真空引きした後、イオン源から加速電圧5kVのArイ

オンを引き出し、前記板に照射して表面清浄化のための前処理を施した。次いで、Ti 及び Al をダブルハース方式の電子ビーム蒸着法で、まず前記高速度鋼板に Ti を  $3.0 \text{ \AA/sec}$  の蒸着速度で蒸着しながら、Al を  $0 \sim 3.0 \text{ \AA/sec}$  の蒸着速度で次第に蒸着速度を増大させて、Ti - Al の組成変化がなされた連続膜を形成すると同時にイオン源から窒素イオンを加速電圧  $10 \text{ kV}$ 、イオン電流密度  $0.5 \text{ mA/cm}^2$  の条件で引き出し、該連続膜に照射して複合窒化物膜を形成し、最後に (50 at% Ti - 50 at% Al) N の組成となるように条件をコントロールして厚さが  $4 \mu\text{m}$  の複合被膜を形成して複合硬質材料を製造した。

#### 比較例 1

前記実施例 1 と同様な前処理を施した高速度鋼板にダブルハース方式と窒素イオンの照射により、厚さ  $4 \mu\text{m}$  の (50 at% Ti - 50 at% Al) N の組成を持つ複合被膜を直接形成して複合硬質材料を製造した。なお、Ti と Al の蒸着速度は夫々  $3.0 \text{ \AA/sec}$ 、窒素イオンの照射を加速電圧  $10$

$\text{kV}$ 、イオン電流密度  $0.5 \text{ mA/cm}^2$  の条件で行なった。

しかし、真空チャンバから取出した本実施例 1 及び比較例 1 の複合硬質材料を切断し、断面を SEM で観察した。その結果、比較例 1 の複合硬質材料では高速度鋼と複合被膜の界面に僅かであるがマイクロクラックの発生が認められた。これに対し、本実施例 1 の複合硬質材料では高速度鋼板と複合被膜との界面にも何等の欠陥も観察されず良好な被覆構造を有することが確認された。

#### 実施例 2

一般的な CVD 法により Ti N 膜が被覆された超硬合金チップをイオン照射と蒸着機能を備えた真空チャンバ内のホルダに保持した。つづいて、このチャンバ内を  $5 \times 10^{-6} \text{ torr}$  に真空引きした後、イオン源から加速電圧  $5 \text{ kV}$  の Ar イオンを引き出し、前記チップ表面に 5 分間照射して表面清浄化のための前処理を施した。ひきつづき、75 at% Ti - 25 at% Al のターゲットにスパッタイオン源より加速電圧  $3.5 \text{ kV}$ 、イオン電流  $2.0 \text{ A}$  で引

出した Ar イオンを照射して前記チップにスパッタ蒸着すると同時に他のイオン源から窒素イオンを加速電圧  $10 \text{ kV}$ 、イオン電流密度  $0.5 \text{ mA/cm}^2$  の条件で引き出し、該スパッタ蒸着膜に照射して厚さ  $2 \mu\text{m}$  の (75 at% Ti - 25 at% Al) N 組成を有する複合窒化物膜を形成した。次いで、この複合窒化物膜に別の 50 at% Ti - 50 at% Al のターゲットにスパッタイオン源より加速電圧  $2.5 \text{ kV}$ 、イオン電流  $1.5 \text{ A}$  で引出した Ar イオンを照射して前記チップにスパッタ蒸着すると同時に他のイオン源から窒素イオンを加速電圧  $10 \text{ kV}$ 、イオン電流密度  $0.5 \text{ mA/cm}^2$  の条件で引き出し、該スパッタ蒸着膜に照射して厚さ約  $2 \mu\text{m}$  の (50 at% Ti - 50 at% Al) N 組成を有する複合窒化物膜を形成して複合硬質材料を製造した。

#### 比較例 2

前記実施例 2 と同様に表面清浄化処理された Ti N 膜が被覆された超硬合金チップにスパッタ蒸着と窒素イオンの照射により厚さ  $4 \mu\text{m}$  の (50 at% Ti - 50 at% Al) N 組成を有する複合窒化

物膜のみを形成して複合硬質材料を製造した。

しかし、本実施例 2 及び比較例 2 の複合硬質材料により H<sub>0</sub> = 280 の SNCM8 鋼を V = 180 m/min、f = 0.25 mm/rev、t = 1.5 mm (1 回の切削時での切り込み量) の条件で切削した時の耐摩耗性を調べた。その結果、本実施例 2 の複合硬質材料では 10 分間で V<sub>0</sub> = 0.15 mm であったが、比較例 2 の複合硬質材料では 10 分間で V<sub>0</sub> = 0.25 mm と劣っており、しかも基材である Ti N 被覆超硬合金チップと複合窒化物膜との界面で一部クラックの発生が認められた。

#### 実施例 3

$30 \times 30 \times 2 \text{ mm}$  の Ti 板を実施例 1 と同様な表面清浄化処理を施し、電子ビームによるダブルハース方式により Ti、Al の電子ビーム蒸着量をコントロールしながら、同時に窒素イオンを照射して多層の複合窒化物膜を形成した複合硬質材料を製造した。なお、各膜の組成、Ti 及び Al の蒸着速度、窒素イオンの照射時の加速電圧、ビーム電流密度を下記第 1 表に示す。

第1表

組成	Ti蒸着速度	Al蒸着速度	電 極 イ オ ン		膜厚
			加速電圧	ビーム電流密度	
TiN	5.0Å/sec	-	1.0KV	0.5mA/cm <sup>2</sup>	1μm
(75at%Ti-25at%Al)N	3.5Å/sec	1.5Å/sec	1.0KV	-	1μm
(50at%Ti-50at%Al)N	2.5Å/sec	2.5Å/sec	1.0KV	-	3μm

## 比較例3

30×30×2 mm の Ti 板を実施例 1 と同様な表面清浄化処理を施した後、該 Ti 板上に上記第 1 表の第 3 層目の膜形成と同様な方法により厚さ 3 μm の (50at% Ti - 50at% Al) N 組成を有する複合窒化物膜を直接形成して複合硬質材料を製造した。

しかし、本実施例 3 及び比較例 3 の複合硬質材料を夫々空気中で 1700°C、300 時間の酸化試験を行ない、酸化增量を調べた。その結果を下記第 2 表に示した。

第2表

	酸化增量
実施例 3	20 μg/cm <sup>2</sup>
比較例 3	95 μg/cm <sup>2</sup>

上記第 2 表から明らかのように、本実施例 3 の複合硬質材料は耐酸化性が極めて優れていることがわかる。

なお、上記実施例では基材上に該基材側から Al 量を段階的もしくは連続的に増大させた。

(Ti, Al) N 系の組成構造を有する複合被膜を被覆した複合硬質材料について説明したが、基材の種類や結晶構造等により該基材側から Al 量を段階的もしくは連続的に減少させた (Ti, Al) N 系の組成構造を有する複合被膜を基材上に被覆したり、Al 量を段階的もしくは連続的に増減させた複合被膜を基材上に被覆してもよい。

## 【発明の効果】

以上詳述した如く、本発明によれば耐酸化性の優れた (Ti, Al) N 組成を有する複合被膜を基材上にそれら界面でのクラックや剥離発生等を招くことなく良好に密着させた耐摩耗部品や切削工具等に好適な複合硬質材料、並びにかかる複合硬質材料を簡単な工程により製造し得る方法を提供できる。

出願人代理人 弁理士 鈴江武彦